

Rec'd PCT/PTO 22 APR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/532433

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Mai 2004 (13.05.2004) ✓

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/040664 A1(51) Internationale Patentklassifikation: H01L 41/083,  
41/187, 41/047, C04B 35/491OTTLINGER, Marion [DE/AT]; Murweg 52, A-8530  
Deutschlandsberg (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003568 ✓

(74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATENTAN-  
WALTSGESELLSCHAFT MBH; P.O. Box 200734,  
80007 Munich (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Oktober 2003 (27.10.2003) ✓

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US. ✓

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, ES, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 49 900 A ✓ 25. Oktober 2002 (25.10.2002) ✓ DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): EPCOS AG [DE/DL]; St.-Martin-Str. 53, 81669  
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLORIAN, Heinz  
[AT/AT]; Klunkersberg 79, A-8524 Bad Gams (AT).Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIEZOELECTRIC COMPONENT

(54) Bezeichnung: PIEZOELEKTRISCHES BAUELEMENT

(57) Abstract: A piezoelectric component with a monolithic multilayer structure, comprising a stack of ceramic layers which are arranged on top of each other and at least two intermediate electrode layers. The electrode layers contain elementary copper. The ceramic layers contain a material composed of  $Pb_{0.995}V_{0.012}(Zr_{0.50}Ti_{0.472}Nb_{0.024}O_{3.000})$ , whereby: V = a hole and  $-0.05 \leq x \leq 0.05$ .(57) Zusammenfassung: Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus übereinanderliegenden Keramikschichten und wenigstens zwei dazwischenliegenden Elektroden-schichten, bei dem die Elektroden-schichten elementares Kupfer enthalten und bei dem die Keramikschichten ein Material der Zusammensetzung  $Pb_{0.995}V_{0.012}(Zr_{0.50}Ti_{0.472}Nb_{0.024}O_{3.000})$  enthalten, wobei V für eine Vakanz steht und gilt:  $-0.05 \leq x \leq 0.05$ .

WO 2004/040664 A1

P2002,0911

1

## Beschreibung

## Piezoelektrisches Bauelement

- 5 Die Erfindung betrifft die Entwicklung piezoelektrischer Keramikmassen für die Anwendung in Vielschichtbauelementen mit Cu - Innenelektroden, die sich durch eine geringe Verlustleistung bei guter Auslenkung auszeichnen.
- 10 Eine aus der WO 01/45138 bekannte Lösung basiert auf der Anwendung einer Keramikmasse der Zusammensetzung  $Pb_{0,97}Nd_{0,02}(Zr_{0,5515}Ti_{0,4485})O_3$  in Piezostacks mit Cu-Innenelektroden, deren Herstellung durch Entbinderung und Sinterung an der Luft vorgenommen wird.
- 15 In der folgenden Zusammenstellung sind die Eigenschaften der bekannten Aktoren mit der Keramikzusammensetzung  $Pb_{0,97}Nd_{0,02}(Zr_{0,5515}Ti_{0,4485})O_3$  mit jeweils 360 Innenelektroden und einer Keramikschichtdicke von 80  $\mu m$  in Gemeinsamsinterung mit Cu - Innenelektroden zusammengestellt, wie sie nach einer
- 20 Polung mit  $E = 2 \text{ kV/mm}$  ( a ) bei Raumtemperatur und ( b ) bei 180°C gemessen werden. Neben den Kleinsignaleigenschaften der Dielektrizitätskonstanten (DK) und der Temperaturabhängigkeit der DK ist hier auch die Großsignal - Dielektrizitätskonstante angegeben, die sich aus der Polarisierung durch eine Spannung berechnen läßt, welche z. B. bei den Aktoren zu einer
- 25 Auslenkung von 40  $\mu m$  führt.

	Kleinsignal DK	Großsignal DK	TK ppm/K	$d_{33}$ pm/V	Wg %	E mJ
a	1214 $\pm$ 30	3110 $\pm$ 87	3936 $\pm$ 82	592 $\pm$ 18	50,4 $\pm$ 0,4	50 $\pm$ 2
b		2772 $\pm$ 50		632 $\pm$ 11	56,5 $\pm$ 0,4	34 $\pm$ 1

P2002,0911

2

Durch die Polung bei höherer Temperatur kann der Wirkungsgrad von 50% auf 56% verbessert und die Verlustenergie von 50 mJ auf 34 mJ erniedrigt werden.

- 5 Es wird erfindungsgemäß eine Keramikmasse der Zusammensetzung  $\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}(\text{Zr}_{0,504+x}\text{Ti}_{0,472-x}\text{Nb}_{0,024})\text{O}_{3,000}$  angegeben, wobei  $-0,05 \leq x \leq 0,05$ .

Zusätzliche vorteilhafte Aspekte der Erfindung sind ferner:

10

1. Einstellung des Ti/ Zr - Verhältnisses auf die morphotrope Phasengrenze

15

2. Einbau von  $\text{Nb}^{5+}$  auf Zr/Ti - Plätzen in der Perowskitstruktur mit Donatorfunktion nach der Zusammensetzung  $\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}(\text{Zr}_{0,504+x}\text{Ti}_{0,472-x}\text{Nb}_{0,024})\text{O}_{3,000}$ , wobei V für eine Vakanz steht

20

3. Zusammensinterung mit Cu - Innenelektroden bei 1000°C

Weitere Vorteile liegen in:

25

1. Im Nachweis, daß eine Nb - dotierte, Ag - freie Keramik der Zusammensetzung

$\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}\text{Zr}_{0,504+x}\text{Ti}_{0,472-x}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$  vorteilhafterweise an die morphotrope Phasengrenze angepaßt wird.

Mit der Formel  $\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}\text{Zr}_{0,504}\text{Ti}_{0,472}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$  wurde die geeignete analytische Zusammensetzung erreicht, die zu geringen piezoelektrischen Verlusten bei akzeptabler Auslenkung

30

führt.

35

2. Durch den definierten Einbau von  $\text{Cu}_2\text{O}$  während des Sinterns und die Steuerung des Korngrößenwachstums durch den Nb-Einbau und die entsprechende Sintertemperatur werden Auslenkung und Verlustenergie des Aktors bestimmt.

P2002, 0911

3

3. Der Einbau von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gelingt schon während des Umsatzes der Rohstoffmischung gemeinsam mit den übrigen Oxidrohstoffen an Luft bei  $925^\circ\text{C}$ .

5. 4. Nach der Sinterung der Keramik

$\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}\text{Zr}_{0,504}\text{Ti}_{0,472}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$  mit Cu - Innenelektroden unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck, wie er dem Gleichgewicht  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  entspricht, zeigt die dielektrische Konstante über der Temperatur eine geringere Abhängigkeit als bei Verwendung einer Nd dotierten Keramikmasse  $\text{Pb}_{0,97}\text{V}_{0,01}\text{Zr}_{0,55515}\text{Ti}_{0,4485}\text{O}_3$ .

Ausführungsbeispiele werden im folgenden beschrieben.

Die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  bzw. einem durch Mischfällung hergestellten Precursor  $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  bzw.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und Dotanden wie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder einem anderen Oxid der Seltenerdmetalle bestehende Rohstoffmischung wird mit einer Zusammensetzung, die der morphotropen Phasengrenze entspricht und einem  $\text{PbO}$  - Überschuß von maximal 5 % zur Förderung der Sinterverdichtung eingewogen, zur Gleichverteilung der Komponenten in wässriger Suspension einer Mahlstufe unterzogen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 900 bis  $950^\circ\text{C}$  an der Luft kalziniert. Dabei bildet sich eine piezokeramische Perowskit-Mischkristallphase. Um bereits bei  $1000^\circ\text{C}$  unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer in 2 - 8 Stunden Sinterverdichtung zu erreichen, ist eine Feinmahlung bis auf eine mittlere Korngröße von  $0,4\text{-}0,6\text{ }\mu\text{m}$  erforderlich. Die Sinteraktivität des Pulvers erweist sich dann als ausreichend, um eine Verdichtung  $> 97\%$  der theoretischen Dichte bei zugleich hinreichendem Kornwachstum und ausreichender mechanischer Festigkeit im Keramikgefüge zu ergeben.

Das fein gemahlene Pulver wird unter Verwendung eines Dispergators zu einem wässrigen Schlicker mit ca. 70 m% Feststoffgehalt, das entspricht etwa 24 Vol. - %, suspensiert. Dabei wird der für eine optimale Dispergierung gerade notwendige

P2002,0911

4

Dispergatoranteil in einer Versuchsreihe gesondert ermittelt, was am Erreichen eines Viskositätsminimums erkannt werden kann. Man fügt für die Ausbildung der Piezokeramik - Grünfolien zu den dispergierten Feststoffpulversuspensionen ca.

- 5 6 m-% eines handelsüblichen Binders, der thermohydrolytisch abbaubar ist, hinzu. Dafür erweist sich eine wässrige Polyurethandispersion als vorteilhaft. Man mischt zum Beispiel in einer Dispermat - Mühle und erhält auf diesem Weg einen für den Folienziehprozeß bzw. für die Herstellung eines Sprühgranulats geeigneten Schlicker.
- 10

Scheibenförmige Preßlinge, hergestellt aus dem Granulat, oder Mehrlagenplättchen „MLP“, durch übereinanderstapeln und Laminieren aus den 40 bis 50 µm dicken Grünfolien ohne Bedruckung mit Cu - Elektrodenpaste gewonnen, lassen sich in einer H<sub>2</sub>O - Dampf enthaltenden Inertgasatmosphäre bei einem definierten Sauerstoffpartialdruck, der die Bedingung der Koexistenz von PbO -enthaltender Piezokeramik und Kupfer erfüllt, bis auf einen Restkohlenstoff von < 300 ppm entbindern.

- 15 Die hydrolytische Spaltung des Binders erfolgt zum Hauptteil bei der relativ niedrigen Temperatur von  $220 \pm 50^\circ\text{C}$  bei einem Wasserdampfpartialdruck größer 200 mbar. Der Sauerstoffpartialdruck wird auf einen Wert eingestellt, der mit den Cu - haltigen Elektroden verträglich ist. Dies erfolgt durch das
- 20 Gettern des Sauerstoffs aus dem Gasstrom an großen Oberflächen von Cu oder durch Zudosierung von Wasserstoff. Zwar tragen die Elektroden-schichten zu einer Entbinderung insofern bei, als durch sie bevorzugte Wege für einen Bindemittelabtransport gegeben sind, allerdings ist dennoch insbesondere
- 25 für Aktoren mit großer Anzahl von Elektroden eine beträchtliche Entbinderungszeit nötig.
- 30

Die elektrischen Eigenschaften der kompakten Proben in den Reihen variabler Zusammensetzung und die von Aktoren mit Cu-

35

Innenelektroden bei optimierter Keramikzusammensetzung sind in den folgenden Tabellen angegeben.

P2002,0911

5

Tabelle 1: Eigenschaften kompakter quadratischer Keramikproben MLP ( Kantenlänge  $a=11,5$  mm, Dicke  $h=1$ mm ) in der Reihe  $Pb_{0,988}V_{0,012}(Zr_{0,504}+xTi_{0,472}-xNb_{0,024})O_{3,000}$  zwecks Ermittlung der morphotropen Phasengrenze mit Angabe des mittleren

5

statistischen Fehlers aus jeweils 5 Einzelproben nach Sinterung bei  $1000^{\circ}C$

Polungsart	x	$\epsilon$ (2kV/mm)	$d_{33}$ [pm/V]	$E_{loss}/V$ [mJ/mm <sup>3</sup> ]	$\eta$ [%]
25°C/ E = 2kV/mm	0	$3043 \pm 47$	$572 \pm 12$	$31086 \pm 323$	$44 \pm 0,5$
	+ 0,01	$3469 \pm 64$	$524 \pm 6$	$43313 \pm 2169$	$30 \pm 2$
	- 0,01	$2926 \pm 94$	$390 \pm 13$	$38801 \pm 1334$	$26 \pm 0,2$
120°C/ 3kV/mm	0	$2253 \pm 133$	$518 \pm 8$	$14378 \pm 1628$	$57 \pm 2$
	+ 0,01	$2225 \pm 65$	$464 \pm 15$	$39035 \pm 2305$	$37 \pm 2$
	- 0,01	$1676 \pm 42$	$409 \pm 27$	$24627 \pm 2504$	$48 \pm 5$

- 10 Man erkennt, daß der  $d_{33}$  - Wert bei  $x = 0$  eine Maximalwert durchläuft. Die Zusammensetzung für dieses Ti/ Zr - Verhältnis weist auch die geringste Verlustenergie auf. Demnach entspricht die Formel  $Pb_{0,988}V_{0,012}(Zr_{0,504}Ti_{0,472}Nb_{0,024})O_{3,000}$
- 15 einer Keramikmasse, die an die morphotrope Phasengrenze angepaßt ist. Durch die Polung bei  $120^{\circ}C$  und höherer Feldstärke verringert sich die Verlustenergie.

In Tabelle 2 und 3 sind die Eigenschaften der aufgebauten Aktoren mit Cu-Innenelektroden mit Anpassung an die morphotrope Phasengrenze beschrieben.

P2002,0911

6

Tabelle 2: Leistungsdaten der Piezoaktoren

Größen	Einheit	Verlustarme Keramik im Aktor
Geometrie: Stack	mm <sup>3</sup>	6.8x6.8x30
Hub in Rohrfeder	µm	30
Zahl der Einzelschichten		360
Einzelschichtdicke ( gesintert )	µm	75
Kleinsignalkapazität gepolt	µF	2,9 ± 0,05
Verlustwinkel tan δ		0,010 ± 0,001
Gesamtenergie für 30 µm Hub	mJ	57,8 ± 1,0
Spannung U30 für 30 µm Hub	V	162 ± 2
Großsignalkapazität	µF	4,39 ± 0,07
Temperaturabhängigkeit der Kleinsignalkapazität ( gepolt ) im Temperaturbereich zwischen 20°C und 60°C	ppm/ K	2335 ± 342
Verlustenergie pro 30µm-Hub	mJ	19,1 ± 0,5
Ansteuerfeldstärke für 30µm-Hub	V/mm	2160 ± 27
d <sub>33</sub> bei Ansteuerfeld- stärke	pm/V	510 ± 42
Ladung Q30 für 30 µm Hub	mC	0,712 ± 0,005
Wirkungsgrad für 30µm Hub	%	67,0 ± 0,6

P2002,0911

7

Tabelle 3: Ergebnisse durchgeführter Dauertests

Größen	Einheit	Änderung nach 4,6 . 10 8 Zyklen
Spannung U30	V	+ (4,7 ± 0,9) %
Ladung Q30 für 30 µm Hub	mC	- (2,6 ± 1,7) %
Energie für 30 µm Hub	mJ	- (3 ± 3) %
Verlustenergie pro 30 µm Hub	mJ	- (12 ± 6) %

Die Werte in Tabelle 2 lassen im Vergleich der Aktoren mit  
 5 der Keramik  
 $\text{Pb}_{0,97}\text{V}_{0,02}(\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_{0,5515}\text{Ti}_{0,4485})\text{O}_{3,000}$  eine Eigenschafts-  
 verbesserung hinsichtlich der piezoelektrischen  
 Verluste und der Temperaturabhängigkeit der Kleinsignalkapa-  
 zität erkennen. Bei einer Auslenkung  
 10 der Aktoren um 30 µm wird eine Verlustenergie von 20 mJ gemes-  
 sen. Die Temperaturabhängigkeit der  
 dielektrischen Kleinsignalkapazität im Bereich zwischen 20°C  
 und 60°C ist deutlich geringer als bei  
 Verwendung der Nd - dotierten Keramikmasse. Die Ergebnisse  
 15 der Dauerlauf tests sind in Tabelle 3  
 angegeben.

In Tabelle 4 werden Ergebnisse gesinterter und passivierten  
 Aktoren gegenübergestellt, wenn der  
 20 Druck auf den Aktor variiert. Während die Energie, die zur  
 Dehnung von 30 µm notwendig ist, zwischen 500 und 1000 N  
 gleich groß bleibt, erhöht sich der Wirkungsgrad von 61% auf  
 63% tendenziell.



P2002,0911

8

Tabelle 4: Druckabhängigkeit des Wirkungsgrades, gemessen an gesinterten Aktoren nach einer Polung bei Raumtemperatur mit einer Feldstärke von 2kV/mm

Kraft [ N ]	U30 [V]	EPS groß	E [mWs]	Q [mAs]	Wg [%]	Eloss [mWs]
500	190 ± 3	2126 ± 54	76 ± 4	0,80 ± 0,03	61 ± 1	30 ± 2
800	191 ± 2	2120 ± 41	76 ± 3	0,79 ± 0,02	62,5 ± 0,4	28 ± 1
1000	191 ± 1	2131 ± 38	76 ± 2	0,80 ± 0,02	63,0 ± 0,5	28 ± 1

5

Es hat sich gezeigt, daß die mittlere gesinterte Korngröße 0,7 - 1,0µm beträgt und daß die Innenelektroden frei von Löchern sind.

P2002,0911

## Patentansprüche

- 5 1. Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus übereinanderliegenden Keramikschichten und wenigstens zwei dazwischenliegenden Elektrodenschichten, bei dem die Elektrodenschichten elementares Kupfer enthalten und bei dem die Keramikschichten ein Blei-Zirkonat-Titanat enthalten, das mit Niob dotiert ist.

10

2. Bauelement nach Anspruch 1, bei dem die Keramikschichten ein Material der Zusammensetzung  $\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}(\text{Zr}_{0,504-x}\text{Ti}_{0,472-x}\text{Nb}_{0,024})\text{O}_{3,000}$  enthalten, wobei gilt:  
 $-0,05 \leq x \leq 0,05$ .

P2002,0911

10

## Zusammenfassung

## Piezoelektrisches Bauelement

- 5 Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus übereinanderliegenden Keramikschichten und wenigstens zwei dazwischenliegenden Elektroden-schichten, bei dem die Elektroden-schichten elementares Kupfer enthalten und bei dem die Keramikschichten ein Material der
- 10 Zusammensetzung
- $\text{Pb}_{0,988}\text{V}_{0,012}(\text{Zr}_{0,504-x}\text{Ti}_{0,472-x}\text{Nb}_{0,024})\text{O}_{3,000}$  enthalten, wobei gilt:
- $-0,05 \leq x \leq 0,05$ .